

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 63/20, 63/199, 18/42, C09D 175/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31964
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. September 1997 (04.09.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00930		(81) Bestimmungsstaaten: CZ, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 1997 (26.02.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 07 585.8 29. Februar 1996 (29.02.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SYN-THOPOL CHEMIE DR. RER. POL. KOCH GMBH & CO. KG [DE/DE]; Alter Postweg 35, D-21614 Buxtehude (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOS SANTOS, Antoniò, Manuel [PT/DE]; Grothe-Marie-Strasse 23, D-21614 Buxtehude (DE).			
(74) Anwalt: NIELSCH, Walter; Siriusweg 43, D-22391 Hamburg (DE).			
(54) Title: NOVEL POLYESTER POLYOLS AND THEIR USE AS THE POLYOL COMPONENT IN TWO-COMPONENT POLYURETHANE PAINTS			
(54) Bezeichnung: NEUE POLYESTERPOLYOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS POLYOLKOMPONENTE IN ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHANLACKEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns novel polyester polyols and their use as the polyol component in two-component polyurethane paints. The polyester polyols produce films which display exceptional properties after hardening. Owing to the low solvent requirement when reaction paints are prepared, they are particularly environmentally friendly. The permanence of the gloss of the hardened coatings should be stressed in particular.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft neue Polyesterpolyole und ihre Verwendung als Polyolkomponente in Zweikomponenten-Polyurethanlacken, die Filme liefern, welche nach dem Aushärten sich durch hervorragende Eigenschaften auszeichnen. Auf Grund des geringen Lösungsmittelbedarfes bei der Herstellung von Reaktionslacken sind diese besonders umweltfreundlich. Hervorzuheben ist die gute Glanzbeständigkeit der ausgehärteten Überzüge.</p>			

3-5-97 14/11/97 14/11/97 COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Neue Polyesterpolyole und ihre Verwendung als Polyolkomponente in Zweikomponenten-Polyurethanlacken

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyesterpolyole auf Basis ausgewählter Ausgangsmaterialien und ihre Verwendung in Kombination mit Lackpolyisocyanaten als Bindemittel bzw. als Bindemittelkomponente in Zweikomponenten-Polyurethanlacken bei der Beschichtung von Metallen, Hölzern, Papieren, Pappen sowie Kunststoffformteilen.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, solche neue Polyesterpolyole zur Verfügung zu stellen, die folgende Anforderungen erfüllen:

1. Die neuen Polyesterpolyole sollen es gestatten, mit Polyisocyanaten vernetzbare Reaktionslacke herzustellen, die einen deutlich herabgesetzten Lösungsmittelbedarf haben, wie
15 dies die in Vorbereitung befindliche Umweltschutz-Gesetzgebung fordern wird, insbesondere im Automobil-Reparaturbereich. Entwürfe hierzu existieren bereits.

(Europäische Vereinigung der Verbände der Lack-, Druckfarben- und Künstlerfarbenfabrikanten [CEPE] Technology guideline for vehicle refinishes [12.02.92])

20 2. Die neuen Polyesterpolyole sollen als Bindemittelkomponente für mit Polyisocyanaten vernetzbare Klarlacke oder pigmentierte Reaktionslacke zur Herstellung von Überzügen auf Metallen, Hölzern, Papieren, Pappen sowie Kunststoffformteilen geeignet sein.

3. Die aus Reaktionslacken, die die neuen Polyesterpolyole enthalten, erhältlichen Überzüge müssen physikalisch bei Raumtemperatur z.B. für die Holzlackierung, bei ca. 60°C
25 für die Autoreparatur-Lackierung und bei ca. 80°C für die Kunststoff-Lackierung in kurzer Zeit trocknen.

4. Damit die Reaktionslacke, die die neuen Polyesterpolyole enthalten, sehr vielseitig einsetzbar sind, sind Chemikalienbeständigkeit und hohe mechanische Widerstandsfähigkeit
30 für die erhaltenen ausgehärteten Überzugsfilme unbedingt erforderlich.

5. Gegenüber den bisherigen Polyesterpolyolen für den gleichen Einsatzbereich, die meistens aromatische Komponenten eingebaut enthalten, sollen die neuen Polyesterpolyole
35 Reaktionslacke herzustellen gestatten, deren Überzugsfilme sich durch eine hervorragende Wetterbeständigkeit, insbesondere Glanzhaltung und Vergilbungsbeständigkeit auszeichnen.

6. Die neuen Polyesterpolyole sollen in gelöster Form möglichst farblos sein, damit sich daraus Reaktionslacke herstellen lassen, die als Klarlacke und Weißlacke keine Eigenfarbe aufzeigen.

- 5 Es ist seit langem bekannt, verschiedene Substrate mit Zweikomponenten-Polyurethanlacken auf Basis von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern, Polyethern oder Polyacrylaten und organischen Polyisocyanaten zu beschichten. Die resultierenden Lacküberzüge zeichnen sich insbesondere durch eine ausgezeichnete Härte, eine sehr gute Haftung und gute Wetterbeständigkeit aus. Die chemischen Grundlagen dieser Lacke und
10 Überzüge werden u.a. in "Lackkunstharze" Hans Wagner/Hans Friedrich Sarx, Carl Hanser Verlag, München, Seite 153 bis 173, 1971, beschrieben.

Das auf den neuen Polyesterpolyolen basierende neue Lacksystem sollte insbesondere folgenden Anforderungen genügen:

15

1. Gute Glanzhaltung und Vergilbungsbeständigkeit:

Der Lackfilm bei der Autoreparaturlackierung z.B. sollte nicht schneller abbauen als derjenige von der Erstlackierung.

20

2. Keine Nachversprödung:

Auch nach längerer Bewitterung darf der Film nicht nachverspröden.

3. Niedrige Trockentemperatur:

Die erforderlichen Trockentemperaturen- und -zeiten sollten aus verschiedenen Gründen
25 u.a. der Energieersparnis möglichst niedrig sein.

4. Reparaturfähigkeit:

Die Trocknungsbedingungen eines solchen Systems sollten neben der Erstlackierung auch eine Reparaturlackierung mit Trocknung bei 60°C, 80°C oder Raumtemperatur ermöglichen.
30

Wie jetzt überraschenderweise herausgefunden wurde, gelingt es durch die Verwendung der nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Polyesterpolyole auf Basis ausgewählter Ausgangsmaterialien als Polyhydroxylkomponente in Zweikomponenten-
35 Polyurethanlacken die gestellten Aufgaben zu lösen.

Gegenstand der Erfindung sind die Polyesterpolyole nach den Ansprüchen 1 bis 12 sowie deren Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 15.

Gegenstand der Erfindung sind Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 75 bis 300, Säurezahlen von 5 bis 30 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 15000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 5 bis 50 Mol-% Neopentylglykol,
- 5 b) 5 bis 45 Mol-% Trimethylolpropan,
- c) 20 bis 51,5 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- d) 0,5 bis 32 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- e) 0 bis 18 Mol-% andere Alkandiole aus der Gruppe 1,2-, 1,3-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, Hydroxypivalinsäure-neopentyl-ester, Cyclohexandiol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 10 einzeln oder im Gemisch.
- f) 0 bis 18 Mol-% andere Dicarbonsäuren und/oder Hydroxydicarbonsäuren und/oder deren Anhydrid aus der Gruppe 5-Hydroxyisophthalsäure, Isophthalsäure, 15 Terephthalsäure, Halogensäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure (1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, 20 Sebacinsäure, Glutarsäure, einzeln oder im Gemisch.
- g) 0 bis 16 Mol-% Monocarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren aus der Gruppe Benzoesäure, p. tert. Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, 2,2-Dimethylpropionsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Versaticsäure, Hexahydrobenzoesäure, Hydroxypivalinsäure, 3-,4-,Hydroxybenzoesäure, 2,3-Hydroxy-4-, 4-methylbenzoesäure, 2-,3-,4-Hydroxybenzoesäure, 2-Hydroxy-2-phenylpropionsäure, einzeln oder im Gemisch.
- 25 h) 0 bis 14 Mol-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Monoalkoholen, wobei die Monoalkohole 4 bis 18 C-Atome besitzen, wobei die sich unter a), b), c) und d), gegebenenfalls e), f), g) und h) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
- 30

Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 100 bis 280, Säurezahlen von 6 bis 28 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 12000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- 35 a) 8 bis 47 Mol-% Neopentylglykol,
- b) 8 bis 42 Mol-% Trimethylolpropan,
- c) 25 bis 51 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- d) 1 bis 27 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,

wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

5 Eine andere Ausführungsform der Erfindung beinhaltet Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 110 bis 270, Säurezahlen von 7 bis 26 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 10000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 10 bis 45 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 10 bis 40 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 30 bis 50 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - 10 d) 1 bis 22 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

15 Eine weitere Ausführungsform der Erfindung umfaßt Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 120 bis 260, Säurezahlen von 8 bis 25 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 780 bis 8000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 12 bis 43 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 12 bis 38 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 32 bis 50 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - 20 d) 1 bis 17 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

25 Zu einer anderen Ausführungsform der Erfindung gehören Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 125 bis 255, Säurezahlen von 9 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 800 bis 7000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 14 bis 41 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 14 bis 36 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 35 bis 49 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - 30 d) 2 bis 12 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

35 Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellen Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 130 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 800 bis 6000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 15 bis 40 Mol-% Neopentylglykol,
- b) 15 bis 35 Mol-% Trimethylolpropan,
- c) 36 bis 48 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,

- d) 2 bis 7 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen, dar.
- 5 Eine weitere Ausführungsform der Erfindung umfaßt Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 130 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 6000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von.
- a) 25 bis 40 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 18 bis 28 Mol-% Trimethylolpropan,
 - 10 c) 35 bis 45 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 2 bis 5 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
- 15 Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung beinhaltet Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 75 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 2600, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
- a) 25 bis 42 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 5 bis 28 Mol-% Trimethylolpropan,
 - 20 c) 35 bis 46 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 2 bis 15 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
- 25 Eine andere spezielle Ausführungsform der Erfindung umfaßt Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 180 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 20 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 1500, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
- a) 26 bis 30 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 26 bis 30 Mol-% Trimethylolpropan,
 - 30 c) 38 bis 41 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 3 bis 8 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
- 35 Eine weitere spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 80 bis 260, Säurezahlen von 8 bis 25 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 2600, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
- a) 34 bis 39 Mol-% Neopentylglykol,
 - b) 12 bis 22 Mol-% Trimethylolpropan,

c) 35 bis 46 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 3 bis 15 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

5

Eine weitere spezielle Ausführungsform der Erfindung stellt Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 70 bis 110, Säurezahlen von 9 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 1200 bis 1800, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 44 bis 47 Mol-% Neopentylglykol,
 - 10 b) 4 bis 10 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 42 bis 45 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 2 bis 4 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen, dar.

15

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Polyesterpolyole der vorstehend angegebenen Ausführungsformen, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen organischen Polyhydroxyverbindungen als Bindemittelkomponenten für Zweikomponenten-Polyurethanlacke, die Lackpolyisocyanate sowie gegebenenfalls die in der Polyurethan-

20 lacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, bei der Herstellung von Lacküberzügen auf Metallen, Hölzern, Papieren, Pappen sowie Kunststoffformteilen.

Bei der vorstehenden Verwendung kann es sich bei den mit Lacküberzügen zu versehenen Kunststoffformteilen um solche handeln, wie sie im Automobilbau Verwendung finden.

25

Die Verwendung der Polyesterpolyole in Reaktionslacken zur Herstellung von Überzügen oder Grundierungen erfolgt durch Mischen von

- (A) Polyesterpolyolen,
- 30 (B) gegebenenfalls anderen organischen Polyhydroxyverbindungen,
- (C) Polyisocyanaten als Härter,
- (D) inerten organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls
- (E) weiteren in Reaktionslacken üblichen Zusätzen.

35

Die Verwendung der Polyesterpolyole erfolgt zur Herstellung von Überzügen oder Grundierungen durch Auftragen eines Lackes auf Basis von hydroxylgruppenträgenden Verbindungen, Polyisocyanaten, inerten Lösungsmitteln sowie gegebenenfalls üblichen Zusätzen auf einen Träger und Aushärten bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 120°C.

Es sei noch bemerkt, daß die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden können. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der Dicarbonsäuren, wie z. B. deren
5 ein oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der genannten Dicarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Die besonders gute Eignung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole ist auf die erfindungsgemäße Auswahl der den Polyesterpolyolen zugrundeliegenden Ausgangsmaterialien und deren Mengenverhältnis zurückzuführen. Die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole weisen Hydroxylzahlen von 75, bevorzugt 80 bis 300, Säurezahlen von 5 bis 30 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 15000 auf. Die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole sind im allgemeinen feste, farblose bis hellgelb gefärbte, klare Harze, die
15 in inerten Lacklösungsmitteln wie beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol, Solvent Naphta, oder höheren Alkylbenzolen, Estern wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethoxypropylacetat, Ethoxyethylpropionat, Ketonen wie Methylethylketon oder Methylisobutylketon oder deren Gemischen, löslich sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole erfolgt in an sich bekannter Weise nach Methoden, wie sie beispielsweise in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Band 19, Seiten 61 ff. oder von H Wagner und H.F Sarx in "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, München (1971), Seiten 86-152 ausführlich beschrieben sind. Die Veresterung erfolgt in Gegenwart eines
25 Inertgases, z.B. Stickstoff, gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen Menge eines üblichen Veresterungskatalysators wie z.B. Säuren, Basen oder Übergangsmetallverbindungen wie z.B. Titanatetrabutylat, bei ca. 150-260°C. Die Veresterungsreaktion wird so lange durchgeführt, bis die angestrebten Werte für die Hydroxyl- und Säurezahl erreicht sind. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole kann aus der
30 Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien (unter Berücksichtigung der resultierenden Hydroxyl- und Säurezahlen) berechnet werden.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole werden diese gegebenenfalls in Abmischung mit anderen, aus der Polyurethanlacktechnologie
35 bekannten organischen Polyhydroxylverbindungen als Polyhydroxyl- Komponente eingesetzt. Bei diesen anderen Polyhydroxylverbindungen kann es sich um die üblichen Polyester-, Polyether- oder Polyacrylat-Polyole handeln.

Vorzugsweise werden als weitere organische Polyhydroxylverbindungen, falls solche überhaupt neben den erfindungswesentlichen Polyesterpolyolen zum Einsatz gelangen, die an sich bekannten Polyacrylatpolyole des Standes der Technik eingesetzt.

5 Als Abmischkomponente geeignete Polyacrylatpolyole sind z.B. in Lacklösungsmitteln der bereits beispielhaft genannten Art lösliche Copolymerisate, wie diese nach DE-OS 40 01 580, DE-OS 41 24 167 oder DE-OS 28 58 096 erhältlich sind. Der Hydroxylgruppen-
10 gehalt dieser Polyacrylatpolyole liegt im allgemeinen zwischen 2 und 5 Gew.-%. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole können diese in Abmischung mit bis zu 90, vorzugsweise bis zu 50 Hydroxyläquivalent-%, bezogen auf
alle Polyhydroxylverbindungen, an anderen Polyolen der beispielhaft genannten Art zum Einsatz gelangen. Besonders bevorzugt werden jedoch die erfindungsgemäßen Polyester-
polyole als alleinige Polyol-Komponente bei der erfindungsgemäßen Verwendung einge-
setzt.

15

Die zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole verwendbaren Polyisocya-
nate sind lacktypische Polyisocyanate.

Der Anteil an Polyisocyanat-Vernetzer wird so gewählt, daß auf eine Hydroxylgruppe der
Bindemittelmischung 0,5 bis 1,5 Isocyanat-Gruppen entfallen. Überschüssige Isocyanat-
20 Gruppen können durch Feuchtigkeit abreagieren und zur Vernetzung beitragen. Es kön-
nen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate verwendet werden
wie Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat,
4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Toluylen-2,4-diisocyanat, o-, m- und p-
Xylylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan; verkappte Polyisocyanate wie mit
25 CH-, NH- oder OH-aciden Verbindungen; verkappte Polyisocyanate sowie z.B. Biuret-,
Allophanat-, Urethan- oder Isocyanurat- Gruppen enthaltende Polyisocyanate. Beispiele
für derartige Polyisocyanate sind ein Biuretgruppen enthaltendes Umsetzungsprodukt aus
3 Molen Hexamethylendiisocyanat mit 1 Mol Wasser mit einem NCO-Gehalt von ca.
22% (entsprechend dem Handelsprodukt Desmodur N BAYER AG, eingetragenes Wa-
30 renzeichen) ein Isocyanatgruppen enthaltendes Polyisocyanat, das durch Trimerisierung
von 3 Molen Hexamethylendiisocyanat hergestellt wird mit einem NCO-Gehalt von etwa
21,5% (entsprechend dem Handelsprodukt Desmodur N 3390 BAYER AG, eingetragene
Warenzeichen) oder Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate, welche Reaktions-
produkte darstellen aus 3 Molen Toluylendiisocyanat und 1 Mol Trimethylolpropan mit
35 einem NCO- Gehalt von etwa 17,5% (entsprechend dem Handelsprodukt Desmodur L
BAYER AG, eingetragenes Warenzeichen.)

Bevorzugt eingesetzt werden Desmodur N und Desmodur N3390 BAYER AG, eingetra-
genes Warenzeichen.

In den bei der erfindungsgemäßen Verwendung zum Einsatz gelangenden Zweikomponenten-Polyurethanlacken liegen die Polyolkomponente und die Polyisocyanatkomponente in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 2:1 bis 1:2, vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5, entsprechenden Mengen vor. Die durch Vermischen
5 der beiden Komponenten erhaltenen Zweikomponenten-Bindemittel haben nur eine begrenzte Verarbeitungszeit von ca. 2 bis 48 Stunden und werden unter Mitverwendung der üblichen Hilfs- und Zusatzmittel verarbeitet. Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzmittel können entweder dem Gemisch oder den Einzelkomponenten vor deren Durchmischung hinzugefügt werden.

10

Als Hilfs- und Zusatzmittel kommen beispielsweise inerte Lösungsmittel in Betracht wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Ethoxypropylacetat, Methoxypropylacetat, Ethoxyethylpropionat, Methoxybutylacetat, Butylglykolacetat, Toluol, Xylol, Solvent Naphta, Testbenzin oder beliebige Gemische dieser Lösungsmittel.

15

Die Lösungsmittel werden in einer Menge von bis zu 60, vorzugsweise bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, mitverwendet.

Weitere, gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel sind z.B. Weichmacher wie z.B. Trikresylphosphat oder Phtalsäurediester, Chlorparaffine, Pigmente und Füllstoffe wie Titanoxid, Bariumsulfat, Kreide, Ruß, Katalysatoren wie z.B. N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylmorpholin, Bleioctoat oder Dibutylzinndilaurat, Verlaufmittel, Verdickungsmittel, gegebenenfalls Stabilisatoren wie substituierte Phenole, organofunktionelle Silane; Haftvermittler und Lichtschutzmittel sind beispielsweise sterisch
20 gehinderte Amine, wie sie u.a. in DE-OS 2 417 353 (=US-PS 4 123 418 und US-PS 4 110 304) und DE-OS 2 456 864 (= US-PS 3 993 655 und US-PS 4 221 701) beschrieben sind. Besonders bevorzugte Verbindungen sind: Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl-4)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-sebacat, n-Butyl-(3,5-di tert. -butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl-4)-ester.

30

Die den Füllstoffen und Pigmenten anhaftende Feuchtigkeit kann durch vorhergehende Trocknung oder durch Mitverwendung von wasseraufnehmenden Stoffen, wie z.B. Molekularsieb-Zeolithen, entfernt werden.

Die Trocknung der bei der erfindungsgemäßen Verwendung resultierenden Lackfilme
35 kann bei Raumtemperatur erfolgen und bedarf keiner Temperaturerhöhung, um die eingangs erwähnten, optimalen Eigenschaften zu erreichen. Die verhältnismäßig schnell verlaufende Trocknung bei Raumtemperatur kann durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 60 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 80°C, während eines Zeitraumes von 20 bis 40 Minuten zusätzlich beschleunigt werden. Eine höhere Trocknungstemperatur und somit eine

Verkürzung des Einbrennprozesses ist zwar möglich, jedoch bei vielen Substraten wie Kunststoffteilen, Hölzern, Papieren und Pappen nicht ratsam.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Reaktionslacke eignen sich vor allem für die Lackierung von Metallen, Hölzern, Papieren, Pappen sowie Kunststoffen, jedoch auch für andere Substrate. Besonders vorteilhaft eignen sich die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Reaktionslacke zum Lackieren von Metallen, wie sie beim Automobilbau und in der Industrie Verwendung finden. Wegen der gleichermaßen guten Eignung der erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Reaktionslacke für Kunststoffe und Metalle eignen sich diese insbesondere auch hervorragend zur Lackierung von Konstruktionen wie z.B. Außenteilen von Automobilen, die in moderner Gemischtbauweise aus Kunststoff- und Metallteilen hergestellt werden. Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Lacke begünstigen diese "on line"-Lackierung insbesondere von Automobilaußenteilen, da die Härtung der Lackfilme bereits bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann, so daß die Kunststoffe keiner übermäßigen Temperaturbelastung ausgesetzt werden, da die resultierenden Lackfilme eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit aufweisen, so daß dekorative Lackierungen für eine lange Zeitdauer unverändert erhalten bleiben und Beanspruchungen durch Stoß oder Schlag schadlos überstehen. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang insbesondere auch die ausgezeichnete Stein-
schlagfestigkeit von erfindungsgemäß hergestellten Automobil- Decklackierungen. Die mit den erfindungsgemäß zum Einsatz gelangten Zweikomponenten- Lacke erhaltenen Lackfilme erfüllen in optimaler Weise zwei an sich gegensätzliche Forderungen, nämlich eine geringe Molmasse und die damit verbundene Einsparung von Lösungsmitteln bei gleichzeitig hoher Glanzhaltung.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Reaktionslacke können nach allen üblichen Methoden der Lacktechnologie, wie z.B. Streichen, Spritzen oder Tauchen, auf die zu beschichtenden Substrate aufgetragen werden. Die erfindungsgemäßen Reaktionlacke eignen sich sowohl zur Herstellung von Grundierungen als auch zur Herstellung von Zwischenschichten sowie auch zur Herstellung von Deckschichten auf den zu lackierenden Substraten.

Die Polyesterpolyole der Erfindung liefern im allgemeinen, gelöst in Butylacetat als 70%ige Lösungen, Viskositäten (gemessen nach DIN 53019 bei 23°C) von 500 bis 6000 mPa*s, bevorzugt 700 bis 4000 mPa*s.

Die besten Ausführungsformen der Polyesterpolyole der Erfindung werden durch die nachfolgenden Beispiele 1, 3.2 und 3.3 verdeutlicht.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Polyesterpolyol aus

	2,5 Mol Neopentylglykol	260,5 g
5	1,5 Mol Trimethylolpropan	201,3 g
	3,0 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid	462,6 g

Das vorstehende Gemisch wurde unter Stickstoff auf 190 bis 220°C erhitzt und das gebildete Reaktionswasser wurde laufend entfernt. Die Temperatur wurde im Verlauf von 5 bis 10 Stunden kontinuierlich auf 220°C erhöht bis die Säurezahl auf 15 bis 25 abgesunken war. Nach dem Abkühlen auf 160°C wird,

0,25 Mol Phthalsäureanhydrid 37,025 g

zugegeben und unter Stickstoff auf 190 bis 220°C erhitzt und das gebildete Reaktionswasser laufend entfernt. Die Temperatur wurde im Verlauf von 1 bis 5 Stunden kontinuierlich auf 220°C erhöht, bis die Säurezahl auf 10 bis 25 abgesunken war. Nach dem Abkühlen liegt das Reaktionsprodukt in fester Form vor. Durch Zugabe von 380 g Butylacetat wird das Produkt auf ca. 70% nichtflüchtigen Anteil verdünnt.

Durch mehrfache Wiederholung der Umsetzung wurden für die Polyesterpolyole folgende Werte gefunden.

Versuche	1	2	3	4	5
Hydroxylzahl (DIN 53240)	195	194	193	194	195
mg KOH/g Festharz					
Säurezahl (DIN 53402)	16,1	16,3	15,5	17,7	18,9
mg KOH/g Festharz					
Viskosität (DIN 53019)	1190	1050	1110	1070	1040
in mPa*s bei 23°C/Lieferform					
Nichtflüchtiger Anteil (DIN 53216)	70,1	70,0	70,2	70,0	70,2
in %/1 Std. bei 125°C					

20 Das Polyesterpolyol besteht aus 55,17 Mol-% Polyolen und 44,83 Mol-% Dicarbonsäure.

Beispiel 2 mit Vergleich

25 Weißlack auf Basis eines Polyesterpolyols des Beispiels 1 gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung 195 370 26/75% in Butylacetat/Shellsol A (1:2) als Vergleich und Polyesterpolyol gemäß Erfindung Beispiel 1, 70 %ig Butylacetat.

1

5

10

15

20

30

35

	Polyesterpol yl gemäß Erfindung Beispiel 1,70%ig in Butylacetat	Polyesterpol yl gemäß Patentanmel- dung 19 537 026 Beispiel 1
		75%ig in Butylacetat/ Shellisol A 1:2 gelöst
Harz	25,00	25,00
Kronos Titandioxid 2160	29,00	29,00
Bentone 38 10%ig in Xylol + 4% Anti Terra U	1,50	1,50
Byk 160 30%ig	3,75	3,75
Butylacetat	6,00	10,60
Shellisol A	1,80	1,80
30 min. Perlmühle 1:1 mit Perlen		
Harz	18,90	16,00
Byk 344 10%ig in X.	2,00	2,00
Byketol OK	3,00	3,00
Butylacetat	9,05	10,35
Gesamtgewicht	100,00	103,00
Desmodur N 3390	23	18
nFA bei 21 sek., DIN 53216, 1g Einwaage, DIN 53216	70,3%	66%
Dichte g/ml	1,24	1,24
VOC-Anteil (g Lösungsmittel/l Lack)	368,28	421,6
Topfzeit in sek. sofort	21	22
nach 2 Stunden	24	27
nach 4 Stunden	27	35
nach 6 Stunden	35	47
nach 8 Stunden	43	78
Pendelhärte auf Glas, 40 µm Trockenfilm, 150µm Naßfilm, in sek.		
30 min. bei 60°C + 1 Std.	13	13
30 min. bei 60°C + 1 d	136	68
30 min. bei 80°C + 1 Std.	138	103
30 min. bei 80°C + 1 d	175	110
Lufttrocknung nach 1 d	75	23
nach 4 d	173	55
nach 5 d	183	58
nach 18 d	183	118
Stahlplatten mit konventionellen Füller Weißlack, 60 min. 80°C + 19d		
Schichtstärke Füller in µm	33 - 35	35 - 36
Schichtstärke Decklack in µm	55 - 58	50 - 60
Pendelhärte in sek.	173	149
Erichsen-Tiefung in mm	6,8	4,8
Glanz 60° Winkel in %	93,8	93,3
Haftung Gl	0	0
5 min. Xylolbeständigkeit	i.o.	i.o.
5 min. Superbenzinbeständigkeit	i.o.	i.o.
QUV-Test (313 Nm) auf phosphatierte Alu-Platten 60 min. 80°C + 3 Std.		
0-Wert 20°	87%	85%
nach 500 Std.	83%	85%
nach 1000 Std.	80%	82%

nach 1500 Std.	73%	75%
0-Wert 60° Winkel	94%	93%
500 Std.	93%	93%
1000 Std.	92%	92%
1500 Std.	90%	91%

Aus den vorstehenden Tabellenwerten für Beispiel 2 mit Vergleich ergibt sich, daß die Weißlacke auf der Basis eines Polyesterpolyols der Erfindung gemäß Beispiel 1 in Verbindung mit Desmodur N 3390 als Härter und Vernetzer nach Beispiel 2 in überraschen-
5 der Weise in verschiedenen Richtungen hervorragende Eigenschaften besitzen.

So beträgt der gemessene, nichtflüchtige Anteil (nach DIN 53216) bei der Verarbeitungsviskosität bei 21 sek. 70,3 Gew.-%. Der Vergleichslack gemäß der älteren, aber noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 19 537 026, die Polyesterpolyole mit
10 vorzüglichen Eigenschaften beinhaltet, besitzt bereits sehr beachtliche, aber deutlich weniger als 66 Gew.-% nichtflüchtige Anteile.

Noch deutlicher wird der Unterschied der Vergleichswerte bei der Betrachtung des VOC (volatile organic compounds, zu deutsch flüchtige organische Verbindungen)-Anteils (g
15 Lösungsmittel/l Lack), der gemäß Erfindung 368,28 g und beim Vergleich 421,6 g beträgt, das heißt: der erfindungsgemäße Lack benötigt pro Liter Lack 53,32 g weniger Lösungsmittel. Damit erfüllt der erfindungsgemäße Lack problemlos bereits heute die ab 1998 von der CEPE vorgeschlagenen VOC-Regelungen und ist mit im Markt befindlichen „High-Solid“-Lacken mit 40 bis 60 g weniger Lösungsmittel im Vorteil bei deutlich
20 schnellerer Trocknung.

Die bestimmten Topfzeiten für die Reaktionslacke zeigen ebenfalls für die Erfindung vorteilhaftere Werte, die für die Verarbeitungspraxis, besonders bei großen Objekten, von Bedeutung sind.

25 Eine vergleichende Betrachtung der Pendelhärte (Oberflächenhärte) zeigt überraschend verbesserte Werte für den erfindungsgemäßen Lack.

Weitere Erprobungen haben ergeben, daß die Polyesterpolyole der Erfindung vielseitig im Möbel-, Industrie-, KFZ (auch Luft-, Schienen- und Straßenverkehr)-Bereich für Klar- und pigmentierte Decklacke, Grundierungen und Füller verwendbar sind.

- 5 Hervorzuheben ist die hervorragende Wetterbeständigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen, die kein am Markt befindliches Produkt in Bezug auf Glanzhaltung und Vergilbungsbeständigkeit (Farbtonhaltung) bieten kann. Insbesondere im Vergleich zu den qualitativ wesentlich höher einzuschätzenden Acrylatharzen bietet die Erfindung überraschend deutliche Vorteile.

10

Mit den Überzügen gemäß der Erfindung werden schnell trocknende Filme bei üblichen 40 µm Trockenfilmschichtstärke erreicht.

Da die Polyesterpolyole durch Schmelzkondensation erhalten werden, sind diese frei von

- 15 Lösungsmitteln, so daß diese Wahlweise mit jedem organischen Lösungsmittel, angepaßt an den Gebrauchszweck, verdünnt werden können.

Beispiele 3.1 bis 3.10 verdeutlichen die Herstellung gebrauchsfähiger Polyesterpolyole mit unterschiedlichen Molmassen, Hydroxylzahlen und Viskositäten. Die Herstellungs-

- 20 methoden entsprechen dem Beispiel 1.

Beispiele 3.1 bis 3.10

Versuche	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Rohstoffe	Mol-%	Mol-%	Mol-%	Mol-%	Mol-%
Neopentylglykol	26,67	29,33	38,22	34,48	44,93
Trimethylolpropan	26,67	26,67	19,74	20,69	7,97
Hexahydrophthalsäureanhydrid	40	40	38,22	38,62	43,48
Phthalsäureanhydrid	6,66	4	3,82	6,21	3,62
Berechnetes Molgewicht	1320	780	620	890	1300
Daten					
Nichtflüchtiger Anteil (DIN 53216)	70%	80%	80%	70%	80%
Lösungsmittel	Buac	Buac	Buac	Buac	Buac
Viskosität (DIN 53019) bei 23°C, 70%ig in Butylacetat verdünnt, in mPas	2960	1130	660	1200	1000
Säurezahl (DIN 53402) mg KOH/g	13,1	18,6	18,9	16,6	17
Festharz					
Hydroxylzahl (DIN 53240) mg KOH/g	190	240	250	202	105

Buac= Butylacetat

Versuche	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10
Rohstoffe	Mol-%	Mol-%	Mol-%	Mol-%	Mol-%
Neopentylglykol	37,54	46,11	36,02	36,02	37,59
Trimethylolpropan	13,66	5,54	17,24	17,15	12,77
Hexahydrophthalsäureanhydrid	45,05	44,63	43,14	43,23	35,46
Phthalsäureanhydrid	3,75	3,72	3,6	3,6	14,18
Berechnetes Molgewicht	2000	1640	1230	1240	2500
Daten					
Nichtflüchtiger Anteil (DIN 53216)	80%	80%	70%	80%	70%
Lösungsmittel	Buac	Buac	Buac	Buac	Buac
Viskosität (DIN 53019) bei 23°C, 70%ig in Butylacetat verdünnt, in mPas	1990	1160	1050	1400	3800
Säurezahl (DIN 53402) mg KOH/g	19,5	20	18,1	16,7	18,4
Festharz					
Hydroxylzahl (DIN 53240) mg KOH/g	100	75	150	150	81

Buac = Butylacetat

Beispiele 4.1 bis 4.3.

Weißlacke auf Basis der Polyesterpolyole gemäß den Beispielen 3.2 - 3.4.

Lackbeispiele	4.1	4.2	4.3
Polyesterpolyole	3.4	3.2	3.3
Harz	25,00	25,00	25,00
Kronos Titandioxid 2160	29,00	29,00	29,00
Bentone 38 10%ig in Xylol + 4% Anti Terra U	1,50	1,50	1,50
Byk 160 30%ig	3,75	3,75	3,75
Butylacetat	6,00	10,00	10,00
Shellsol A	1,80	1,80	1,80
30 min. Perlmühle 1:1 mit Perlen			
Harz	18,90	13,40	13,40
Byk 344 10%ig in X.	2,00	2,00	2,00
Byketol OK	3,00	3,00	3,00
Butylacetat	9,05	10,55	10,55
Gesamtgewicht	100,00	100,00	100,00
Desmodur N 3390	23	29	29
Verdünnerlösung	0,8		
nfA, DIN 53216, 1g Einwaage	69,5%	70,8%	70,2%
Dichte g/ml	1,24	1,24	1,24
VOC-Anteil bei gemessenen nfA (g Lösungsmittel/l Lack)	378,20	362,08	369,52
Topfzeit in sek. sofort	22	21	18,5
nach 2 Stunden	26	24	21
nach 4 Stunden	32	28	24
nach 6 Stunden	42	34	29
nach 8 Stunden	48	48	41

1	Pendelhärte auf Glas, 40 µm Trockenfilm, in sek.			
	30 min. bei 60°C + 1 Std.	24	7	7
	30 min. bei 60°C + 1 d	163	152	156
	30 min. bei 80°C + 1 Std.	168	134	137
5	30 min. bei 80°C + 1 d	210	203	190
	Lufttrocknung nach 1 d	63	83	80
	nach 2 d	146	190	173
	nach 3 d	163	196	185
	nach 4 d	173	218	202
	nach 7 d	178	220	220
10	Stahlplatten mit Handelsüblichen Füller, 60 min. 80°C + 1 d			
	Schichtstärke Füller in µm	48 - 55	42 - 53	45 - 52
	Schichtstärke Decklack in µm	51 - 52	68 - 75	58 - 68
	Pendelhärte in sek.	173	152	156
	Erichsen-Tiefung in mm	5,8	9,2	9,3
	Glanz 60° Winkel in %	94	93	93
	Haftung Gt	0	0	0
	5 min. Xylolbeständigkeit	fast i.o.	i.o.	i.o.
15	5 min. Superbenzinbeständigkeit	i.o.	i.o.	i.o.
	QUV-Test (313 Nm) auf phosphatierte Alu-Platten	60° / 20°	60° / 20°	60° / 20°
20	60 min. 80°C + 3 Std.			
	0-Wert	94% /	93% /	93% /
		87%	86%	86%
	nach 500 Std.	94% /	91% /	89% /
		85%	75%	66%
	nach 1000 Std.	93% /	75% /	66% /
		81%	38%	22%

Verdünnungslösung= Ethoxypropylacetat 25; Butylacetat 25, Shellsol A 20, Xylol 25, Butoxyl 5 (Zahlen bedeuten Gew.-%)

Aus den vorstehenden Tabellenwerten ergibt sich, daß die Weißlacke auf der Basis der Polyesterpolyole 3.2, 3.3 und 3.4 der Erfindung in Verbindung mit Desmodur N 3390 als Härter und Vernetzer in überraschender Weise in verschiedenen Richtungen ebenfalls hervorragende Eigenschaften besitzen.

So beträgt der gemessene, nichtflüchtige Anteil (nach DIN 53216) bei der Verarbeitungsviskosität bei 18,5 bis 22 sek. 69,5 - 70,8 Gew.-%. Für den Gebrauchszweck handelsübliche gute Produkte haben nur 45 - 60 Gew.-% nichtflüchtige Anteile.

Noch deutlicher wird der Unterschied zu handelsüblichen Produkten bei der Betrachtung des VOC, die gemäß Erfindung in den Beispielen 4.1 - 4.3 362 - 378 g beträgt. Bei handelsüblichen Produkten beträgt der VOC-Wert 500 - 700 g, das heißt: der erfindungsge-

maße verwendetet Lack benötigt pro Liter Lack mindestens 120 g weniger Lösungsmittel und erfüllt damit problemlos bereits heute die ab 1998 von der CEPE vorgeschlagenen VOC-Regelungen und ist mit im Markt befindlichen guten „High-Solid“-Lacken um 40 bis 120 g weniger Lösungsmittel erheblich im Vorteil bei deutlich schnellerer Trocknung.

5

Die bestimmten Topfzeiten zeigen ebenfalls für die verwendeten Reaktionslacke vorteilhafte Werte, die für die Verarbeitungspraxis besonders bei großen Objekten von Bedeutung sind.

- 10 Eine Betrachtung der Pendelhärte (Oberflächenhärte) zeigt überraschend verbesserte Werte gegenüber handelsüblichen guten „High-Solid-Harzen“ für die erfindungsgemäß verwendeten Lacke.

- 15 Der Weißlack gemäß Beispiel 4.1 auf Basis des Polyesterpolyols 3.4 bietet im Vergleich zu guten handelsüblichen Produkten überraschend gute Glanzbeständigkeiten, die sogar den bisher höherwertiger eingeschätzten Acrylatharzen überlegen ist.

Beispiele 5.1 bis 5.3

Weißlacke auf Basis der Polyesterpolyole gemäß den Beispielen 3.5, 3.6 und 3.10.

20

Lackbeispiele	5.1	5.2	5.3
Polyesterpolyole	3.10	3.6	3.5
Harz	30,00	30,00	30,00
Kronos Titandioxid 2160	31,50	31,50	31,50
Bentone 38 10%ig in Xylol + 4% Bykumen	2,00	2,00	2,00
Siliconöl LO 50 1%ig Xylol	0,50	0,50	0,50
Calcium (4%) naphthenat	0,50	0,50	0,50
Xylol	0,00	6,00	6,00
Shellsol A	12,30	7,00	7,00
30 min. Perlmühle 1:1 mit Perlen			
Harz	19,70	13,50	13,50
Byk 300 10%ig in X.	2,00	2,00	2,00
Butylacetat	1,50	7,00	7,00
Gesamtgewicht	100,00	100,00	100,00
Desmodur N 3390	11	13	13
Verdünnungslösung	18,5	9,5	4,5
nfA, DIN 53216, 1g Einwaage	60,8%	65,7%	68,0%
Dichte g/ml	1,23	1,24	1,24
VOC-Anteil bei gemessenen nfA (g Lösungsmittel/l	482,16	425,32	396,80

	(Lack)			
1	Topfzeit in sek. sofort	25	25	25
	nach 2 Stunden	29	38	38
	nach 4 Stunden	37	47	48
	nach 6 Stunden	50	70	68
	nach 8 Stunden	55	108	85
5	Pendelhärte auf Glas, 40 µm Trockenfilm, in sek.			
	30 min. bei 60°C + 1 Std.	18	23	21
	30 min. bei 60°C + 1 d	92	82	85
	30 min. bei 80°C + 1 Std.	152	140	134
	30 min. bei 80°C + 1 d	172	165	154
10	Lufttrocknung nach 1 d	20	22	18
	nach 2 d	31	34	25
	nach 5 d	35	35	25
	nach 6 d	40	38	27
	nach 12 d	44	44	31
15	Stahlplatten mit einschichtig mit Lack, 60 min. 80°C+1 d			
	Schichtstärke Decklack in µm	70 - 75	80 - 87	70 - 76
	Pendelhärte in sek.	101	70	92
	Erichsen-Tiefung in mm	9,8	10,6	> 11
	Glanz 60° Winkel in %	92	92	91
	Haftung Gt	0	0	0
	5 min. Dieselbeständigkeit	i.o.	i.o.	i.o.
	5 min. Superbenzinbeständigkeit	nicht i.o.	nicht i.o.	nicht i.o.
20	QUV-Test (313 Nm) auf phosphatierte Alu-Platten 60 min. 80°C + 1 d.	60° /20°	60° /20°	60° /20°
	0-Wert	92% /85%	92% /85%	91% /80%
	nach 500 Std.	82% /55%	77% /43%	43% / 8%

Aus den vorstehenden Tabellenwerten ergibt sich, daß die Weißlacke gemäß den Beispielen 5.1 bis 5.3 auf der Basis der Polyesterpolyole 3.5, 3.6 und 3.10 der Erfindung in Verbindung mit Desmodur N 3390 als Härter und Vernetzer in überraschender Weise in verschiedenen Richtungen ebenfalls hervorragende Eigenschaften besitzen.

So beträgt der gemessene, nichtflüchtige Anteil (nach DIN 53216) bei der Verarbeitungsviskosität bei 25 sek. 60,8 - 68 Gew.-%. Für den Gebrauchszweck haben gute handelsübliche Produkte 40 - 54 Gew.-% nichtflüchtige Anteile.

Bei der Betrachtung des VOC (g Lösungsmittel/l Lack), der gemäß Erfindung in den Beispielen 5.1 - 5.3 erheblich herabgesetzt 397 - 482 g beträgt, wird ein sprunghafter Fortschritt in der Lack- und Umwelttechnologie erzielt. Bei handelsüblichen guten Produkten

1 beträgt der VOC-Wert 575 - 750 g, das bedeutet: der erfindungsgemäße Lack benötigt
 1 pro Liter Lack mindestens 90 g weniger Lösungsmittel. Damit erfüllen die erfindungs-
 gemäß verwendeten Lacke nach den Beispielen 5.2 und 5.3 bereits heute die ab 1998 von
 der CEPE vorgeschlagenen VOC-Regelungen.

5 Die bestimmten Topfzeiten zeigen ebenfalls für die verwendeten Reaktionslacke ebenfalls
 vorteilhafte Werte, die für die Verarbeitungspraxis besonders bei großen Objekten von
 Bedeutung sind.

10 Der Weißlack auf Basis des Polyesterpolyols 3.10 bietet im Vergleich zu guten handels-
 üblichen Produkten überraschend gute Glanzbeständigkeiten.

Beispiele 6.1 bis 6.3

15 Klarlacke auf Basis der Polyesterpolyole gemäß Beispielen 3.9, 1 und 3.8.

Klarlackbeispiel	6.1	6.2	6.3
	3.9	1	3.8
Harz	61,25	61,25	61,25
Ethoxypropylacetat	8,00	8,00	8,00
DBTL 1% in Xylol	0,50	0,50	0,50
Shellsol A	10,00	10,00	10,00
Butylacetat	8,75	8,75	8,75
Byk 300 10%ig in X.	2,00	2,00	2,00
Xylol	7,00	7,00	7,00
Tinuvin 1130	1,50	1,50	1,50
Tinuvin 292	1,00	1,00	1,00
Gesamtgewicht	100,00	100,00	100,00
Desmodur N 3390	28	37	28
Verdünnerlösung	11	12	9
nfA bei 21 sek., DIN 53216, 1g Einwaage	58,2%	61,3%	58,4%
Dichte g/ml	1,00	1,00	1,00
VOC-Anteil (g Lösungsmittel/l Lack)	418,00	387,00	416,00
Topfzeit in sek. sofort	21	21	21
nach 2 Stunden	24	27	25
nach 4 Stunden	30	34	30
nach 6 Stunden	38	45	40
nach 8 Stunden	52	65	53
Pendelhärte auf Glas, 200µm Naßfilm, in sek.			
30 min. bei 60°C + 1 Std.	8	11	13
30 min. bei 60°C + 1 d	82	102	100
30 min. bei 80°C + 1 Std.	110	135	155
30 min. bei 80°C + 1 d	175	178	193

20

1	Lufttrocknung nach 1 d	14	20	17
	nach 4 d	49	98	65
	nach 5 d	54	100	66
	nach 6 d	59	100	68
	nach 7 d	62	103	73
	nach 11 d	66	103	68
5	QUV-Test (313 Nm) auf phosphatierte Alu-Platten und Handelsüblichen Decklack + Klarlack 60 min. 80°C + 1d	60° / 20°	60° / 20°	60° / 20°
	0-Wert	92% /	93% /	92% /
		85%	87%	85%
	nach 500 Std.	92% /	91% /	92% /
		85%	86%	85%
	nach 1000 Std.	92% /	90% /	92% /
10		85%	85%	85%

Aus den vorstehenden Tabellenwerten ergibt sich, daß die Klarlacke gemäß den Beispielen 6.1 bis 6.3 auf der Basis der Polyesterpolyole 1, 3.8 und 3.9 der Erfindung in Verbindung mit Desmodur N 3390 als Härter und Vernetzer ebenfalls in überraschender Weise in verschiedenen Richtungen hervorragende Eigenschaften besitzen.

So beträgt der gemessene, nichtflüchtige Anteil bei der Verarbeitungviskosität (4 mm Auslaufbecher DIN 53211) bei 21 sek. 58,2 - 61,3 Gew.-%. Für den gleichen Gebrauchszweck verwendete gute handelsübliche Produkte haben 45 - 54 Gew.-% nichtflüchtige Anteile.

Bei der Betrachtung des VOC (g Lösungsmittel/l Lack), der gemäß Erfindung in den Beispielen 6.1 - 6.3 387 - 418 g beträgt, wird ebenfalls ein erheblicher nicht zu erwartender Fortschritt nachgewiesen. Bei handelsüblichen guten Produkten beträgt der VOC-Wert 460 - 550 g, das heißt: die erfindungsgemäß verwendeten Lacke benötigen pro Liter Lack mindestens 52 g weniger Lösungsmittel. Damit erfüllen die Lacke gemäß den Beispielen 6.1 - 6.3 bereits heute die ab 1998 von der CEPE vorgeschlagenen VOC-Regelungen. Gegenüber am Markt befindlichen guten „High-Solid“-Lacken werden bei den erfindungsgemäß verwendeten Reaktionslacken 40 bis 100 g weniger Lösungsmittel benötigt, wodurch ein erheblicher vorteilhafter Effekt nachgewiesen worden ist.

Die bestimmten Topfzeiten bei den vorstehenden Reaktionslacken zeigen ebenfalls für die Erfindung vorteilhafte Werte, die für die Verarbeitungspraxis besonders bei großen Objekten von Bedeutung sind.

- 5 Die Klarlacke gemäß den Beispielen 6.1 bis 6.3 auf Basis der Polyesterpolyole 1, 3.8 und 3.9 bieten überraschend gute Glanzbeständigkeiten.

Die in der Beschreibung und in den Patentansprüchen genannten Hydroxylzahlen und Säurezahlen beziehen sich auf mg KOH/g Festharz.

Patentansprüche

1. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 75 bis 300, Säurezahlen von 5 bis 30 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 15000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
- 5 a) 5 bis 50 Mol-% Neopentylglykol,
b) 5 bis 45 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 20 bis 51,5 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 0,5 bis 32 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
10 e) 0 bis 18 Mol.-% anderen Alkandiolen aus der Gruppe 1,2-, 1,3-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, Hydroxypivalinsäure-neopentyl-ester, Cyclohexandiol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, einzeln oder im Gemisch.
15 f) 0 bis 18 Mol.-% anderen Dicarbonsäuren und/oder Hydroxydicarbonsäuren und/oder deren Anhydrid aus der Gruppe 5-Hydroxyisophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Halogensäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure (1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, einzeln oder im Gemisch.
20 g) 0 bis 16 Mol.-% Monocarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren aus der Gruppe Benzoesäure, p. tert. Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, 2,2-Dimethylpropionsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Versaticsäure, Hexahydrobenzoesäure, Hydroxypivalinsäure, 3-,4-,Hydroxybenzoesäure, 2-,3-Hydroxy-4-, 4-methylbenzoesäure, 2-,3-,4-Hydroxybenzoesäure, 2-Hydroxy-2-phenylpropionsäure, einzeln oder im Gemisch.
25 h) 0 bis 14 Mol.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Monoalkoholen, wobei die Monoalkohole 4 bis 18 C-Atome besitzen,
30 wobei die sich unter a), b), c) und d), gegebenenfalls e), f), g) und h) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
2. Polyesterpolyole nach Anspruch 1 mit Hydroxylzahlen von 80 bis 300, Säurezahlen von 5 bis 30 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 700 bis 1500.
- 35 3. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 100 bis 280, Säurezahlen von 6 bis 28 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 12000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
- a) 8 bis 47 Mol-% Neopentylglykol,

- b) 8 bis 42 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 25 bis 51 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 1 bis 27 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-
5 % ergänzen.

4. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 110 bis 270, Säurezahlen von 7 bis 26 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 10000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
10 a) 10 bis 45 Mol-% Neopentylglykol,
b) 10 bis 40 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 30 bis 50 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 1 bis 22 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-
15 % ergänzen.

5. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 120 bis 260, Säurezahlen von 8 bis 25 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 780 bis 8000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
20 a) 12 bis 43 Mol-% Neopentylglykol,
b) 12 bis 38 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 32 bis 50 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 1 bis 17 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-
25 % ergänzen.

6. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 125 bis 255, Säurezahlen von 9 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 800 bis 7000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von
30 a) 14 bis 41 Mol-% Neopentylglykol,
b) 14 bis 36 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 35 bis 49 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 2 bis 12 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-
35 % ergänzen.

7. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 130 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 800 bis 6000, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 15 bis 40 Mol-% Neopentylglykol,
b) 15 bis 35 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 36 bis 48 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 2 bis 7 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
5 wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
8. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 130 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechneten Molmassen von 600 bis 6000, aufgebaut aus Umsetzungs-
10 produkten von.
a) 25 bis 40 Mol-% Neopentylglykol,
b) 18 bis 28 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 35 bis 45 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 2 bis 5 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
15 wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
9. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 75 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 2600, aufgebaut aus Umsetzungspro-
20 dukten von
a) 25 bis 42 Mol-% Neopentylglykol,
b) 5 bis 28 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 35 bis 46 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 2 bis 15 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
25 wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.
10. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 180 bis 250, Säurezahlen von 10 bis 20 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 750 bis 1500, aufgebaut aus Umsetzungspro-
30 dukten von
a) 26 bis 30 Mol-% Neopentylglykol,
b) 26 bis 30 Mol-% Trimethylolpropan,
c) 38 bis 41 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
d) 3 bis 8 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
35 wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

11. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 80 bis 260, Säurezahlen von 8 bis 25 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 600 bis 2600, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 34 bis 39 Mol-% Neopentylglykol,
 - 5 b) 12 bis 22 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 35 bis 46 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 3 bis 15 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

10

12. Polyesterpolyole mit Hydroxylzahlen von 75 bis 110, Säurezahlen von 9 bis 24 und stöchiometrisch errechnete Molmassen von 1200 bis 1800, aufgebaut aus Umsetzungsprodukten von

- a) 44 bis 47 Mol-% Neopentylglykol,
 - 15 b) 4 bis 10 Mol-% Trimethylolpropan,
 - c) 42 bis 45 Mol-% Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid,
 - d) 2 bis 4 Mol-% Phthalsäure und/oder deren Anhydrid,
- wobei die sich unter a), b), c) und d) angegebenen Mol-%-Angaben jeweils zu 100 Mol-% ergänzen.

20

13. Verwendung der Polyesterpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen organischen Polyhydroxylverbindungen als Bindemittelkomponenten für Zweikomponenten-Polyurethanlacke, die Lackpolyisocyanate sowie gegebenenfalls die in der Polyurethanlacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, bei der Herstellung von Lacküberzügen auf Metallen, Hölzern, Papieren, Pap-

25 pen sowie Kunststoffformteilen.

14. Verwendung der Polyesterpolyole nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Reaktionslacken zur Herstellung von Überzügen oder Grundierungen, wobei die Reaktionslacke durch Mischen von

30

- (A) Polyesterpolyolen,
 - (B) gegebenenfalls anderen organischen Polyhydroxylverbindungen,
 - (C) Polyisocyanaten als Härter,
 - (D) inerten organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls
 - 35 (E) weiteren in Reaktionslacken üblichen Zusätzen,
- erhältlich sind.

15. Verwendung der Polyesterpolyole nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Überzügen oder Grundierungen durch Auftragen eines Lackes auf Basis von

hydroxylgruppentragenden Verbindungen, Polyisocyanaten, inerten Lösungsmitteln sowie gegebenenfalls üblichen Zusätzen auf einen Träger und Aushärten bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 120°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PLI/EP 97/00930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G63/20 C08G63/199 C08G18/42 C09D175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 556 793 A (FIAT AUTO SPA) 25 August 1993 see claim 1 see examples 1,2 ---	1
A	EP 0 036 975 A (BAYER AG) 7 October 1981 see claims 1,2 see example 12 ---	1
A	US 4 816 325 A (BORETZKY LEON N ET AL) 28 March 1989 see claims 1,7 see column 6, line 3 - line 9 ---	1
P,A	EP 0 705 858 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 10 April 1996 see claims 1-8 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1997

Date of mailing of the international search report

04.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00930

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556793 A	25-08-93	IT 1256672 B BR 9300333 A	12-12-95 24-08-93
EP 0036975 A	07-10-81	DE 3010719 A AU 544967 B AU 6829581 A BR 8101647 A CA 1165645 A JP 56145958 A JP 60011988 B US 4382114 A	24-09-81 27-06-85 24-09-81 22-09-81 17-04-84 13-11-81 29-03-85 03-05-83
US 4816325 A	28-03-89	CA 1333980 A	17-01-95
EP 0705858 A	10-04-96	BR 9504333 A DE 19537026 A DE 19546892 A	08-10-96 11-04-96 30-05-96

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08G63/20 C08G63/199 C08G18/42 C09D175/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 556 793 A (FIAT AUTO SPA) 25. August 1993 siehe Anspruch 1 siehe Beispiele 1,2 ---	1
A	EP 0 036 975 A (BAYER AG) 7. Oktober 1981 siehe Ansprüche 1,2 siehe Beispiel 12 ---	1
A	US 4 816 325 A (BORETZKY LEON N ET AL) 28. März 1989 siehe Ansprüche 1,7 siehe Spalte 6, Zeile 3 - Zeile 9 ---	1
P, A	EP 0 705 858 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 10. April 1996 siehe Ansprüche 1-8 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juni 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.07.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL: /EP 97/00930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0556793 A	25-08-93	IT 1256672 B BR 9300333 A	12-12-95 24-08-93
EP 0036975 A	07-10-81	DE 3010719 A AU 544967 B AU 6829581 A BR 8101647 A CA 1165645 A JP 56145958 A JP 60011988 B US 4382114 A	24-09-81 27-06-85 24-09-81 22-09-81 17-04-84 13-11-81 29-03-85 03-05-83
US 4816325 A	28-03-89	CA 1333980 A	17-01-95
EP 0705858 A	10-04-96	BR 9504333 A DE 19537026 A DE 19546892 A	08-10-96 11-04-96 30-05-96

(C) WPI/Derwent

AN - 1995-101923 [14]

AP - JP19930167698 19930707; [Previous Publ. JP7025970]

CPY - MITK

DC - A25 A93

FS - CPI

IC - C08G18/00 ; C08G18/08 ; C08G18/32 ; C08G18/42 ; C08J9/14 ; C08L75/04

MC - A08-B04A A08-S07 A11-B06 A12-S02C

PA - (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

PN - JP7025970 A 19950127 DW199514 C08G18/32 007pp

- JP3276463B2 B2 20020422 DW200234 C08G18/42 006pp

PR - JP19930167698 19930707

XA - C1995-046687

XIC - C08G-018/00 ; C08G-018/08 ; C08G-018/32 ; C08G-018/42 ; C08J-009/14 ;

C08L-075/04 ; (C08G-018/42 C08G-101/00) ; (C08G-018/32 C08G-101/00)

AB - JP07025970 In the mfr. of a rigid polyurethane foam from components

(A) an organic polyisocyanate, (B) a low mol. wt. active hydrogen

cpd., (C) a low mol. wt. aromatic polyether polyol, (D) a foaming

agent consisting mainly of 1,1-dichloro-1-fluoroethane and/or

2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane, (E) catalyst, (F) a foam

stabiliser and (G) another auxiliary, the improvement comprises that

(C) has an acid value of up to 5 mg KOH/g and is obtd. by reacting 1

mol of component (a) phthalic anhydride or o-phthalic acid, 0.7-1.4

mol of triol component (b) obtd. by addition-reacting 1 mol of an

initiator of glycerin or trimethylolpropane with 0.8-2.5 mol propylene

oxide and/or ethylene oxide and 0.7-1.4 mol of diol component (c) of

ethylene glycol or propylene glycol at a mol ratio of (b)/(a) +

(c)/(a) = at least 2.0 and the amt. of (C) w.r.t. (B) plus (C) is

20-80 wt. %.

- In an example 26.6 kg phthalic anhydride and 27.8 kg of a triol prepd. from 920g glycerin and 626g propylene oxide was reacted for 1 hr. at 120 deg. C and a mixt. of the reaction mixt. and 15.6 kg ethylene glycol was reacted for 3 hrs. at 220 deg. C to give a polyester polyol with an OH value of 500 mg KOH/g and an acid value of 0.48 mg KOH/g. A mixt. of 60 parts of the polyester polyol, 40 parts of a polyol with an OH value of 460 mg KOH/g, 0.5 parts water, 2.2 parts N,N,N',N"-pentamethyldiethylenetriamine as catalyst, 6.0 parts of a silicone foam stabiliser and 37.2 parts 1,1-dichloro-1-fluoroethane at 20 deg. C and 147.9 parts 'Cosmonate M-200' (RTM; a polyisocyanate with a NCO of 28.9%) were mixed and foamed in a mould to give a rigid polyurethane foam with a density of 25.6 kg/m³, a dimensional stability at 24 hrs. at -30 deg. C of -0.5%, a compression strength of 0.93 kg/cm² and a mean thermal conductivity of 151.7 x 10⁻⁴.

- USE - The obtd. foam is useful for buildings, and structural and thermal insulation materials.

- ADVANTAGE - The method does not use regulated trichlorofluoromethane. The rigid polyurethane foams have good thermal insulation properties, dimensional stability and compression strength.

- (Dwg.0/0)

C - C08G18/42 C08G101/00

- C08G18/32 C08G101/00

IW - MANUFACTURE RIGID POLYURETHANE FOAM THERMAL INSULATE MATERIAL REACT ORGANIC POLY ISOCYANATE ACTIVE HYDROGEN COMPOUND AROMATIC POLYETHER POLY OL FOAM AGENT CATALYST FOAM STABILISED

IKW - MANUFACTURE RIGID POLYURETHANE FOAM THERMAL INSULATE MATERIAL REACT ORGANIC POLY ISOCYANATE ACTIVE HYDROGEN COMPOUND AROMATIC POLYETHER

(C) WPI/Derwent

POLY OL FOAM AGENT CATALYST FOAM STABILISED

NC - 001

OPD - 1993-07-07

ORD - 1995-01-27

PAW - (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

TI - Mfr. of rigid polyurethane foam, e.g. for thermal insulation material
- by reaction of organic poly:isocyanate, active hydrogen cpd.,
aromatic polyether poly:ol, foaming agent, catalyst and foam
stabiliser

A01 - [001] 017 ; G1854-R G1843 D01 F73 G1945-R ; R00420 G1070 G0997 D01
D11 D10 D50 D86 F29 F26 ; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29
F26 ; R00517 G1401 G1398 D01 D24 D22 D32 D42 D50 D65 D88 F39 E00 E19 ;
R00554 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35 E00 E19 ;
R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47 ; R00370 G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D83 F47 ; P1592-R F77 D01 ; P1058-R P1592
P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01 ; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011
H0044 F41 F77 D01 D63 ; H0033 H0011 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999
L2824 ; H0260

- [002] 017 ; ND07 ; N9999 N6086 ; B9999 B4079 B3930 B3838 B3747 ;
Q9999 Q6826-R ; Q9999 Q9143 ; B9999 B3758-R B3747 ; B9999 B4126
B4091 B3838 B3747 ; B9999 B5549 B5505 ; B9999 B4842 B4831 B4740

- [003] 017 ; D01 D11 D10 D50 D89 F10 F07 ; C999 C000-R ; C999 C306

- [004] 017 ; A999 A657 A566

- [005] 017 ; D01 D11 D10 D50 D69 D82 F- 7A CI ; A999 A282 A260 ;
A999 A771

A02 - [001] 017 ; P1445-R F81 Si 4A ; A999 A657 A566 ; A999 A782

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.